

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Instituto de Química

Bacharelado em Química

Beatriz Wanick Woddyngton

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E POTENCIAL ATIVIDADE ELETROCATALÍTICA
DE COMPLEXO DE COBRE(II)**

Rio de Janeiro

2019

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E POTENCIAL ATIVIDADE ELETROCATALÍTICA DE UM COMPLEXO DE COBRE(II)

Beatriz Wanick Woddyngton

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Curso de Bacharelado em
Química, Instituto de Química da
Universidade Federal do Rio de Janeiro
como parte dos requisitos necessários
para obtenção do título de Bacharel em
Química.

Orientador(a): Annelise Casellato

Rio de Janeiro

2019

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E POTENCIAL ATIVIDADE ELETROCATALÍTICA
DE UM COMPLEXO DE COBRE(II)

Beatriz Wanick Woddyngton

Orientadora: Annelise Casellato

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Bacharelado em Química,
Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos
requisitos necessários para obtenção do título de Bacharel em Química.

Aprovado por:

Prof. Dra. Annelise Casellato

(DQI-UFRJ)

Prof. Dr. Roberto de Barros Faria

(DQI-UFRJ)

Prof. Dra. Joanna Maria Teixeira de Azeredo Ramos Barros

(DQI-UFRJ)

Rio de Janeiro, 24 de julho de 2019.

Dedico este trabalho a minha mãe.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que me manteve firme durante todo o curso e a conclusão deste trabalho e a minha mãe, por todo o amor, suporte e incentivo ao longo dos anos, obrigada por me apoiar e me ajudar a persistir.

Gostaria também de agradecer a todos que me apoiaram e ajudaram possibilitando a conclusão deste trabalho, em especial:

À minha orientadora Annelise Casellato, por todo o conhecimento, suporte, paciência, incentivo, disponibilidade e orientação durante todo o trabalho de conclusão de curso e da Graduação.

A todos os funcionários do Instituto de Química que forneceram orientações, esclareceram dúvidas e realizaram e auxiliaram nas análises de caracterização.

Aos alunos do laboratório 641, em especial Fagner, Thaís e Matheus, por toda a ajuda durante o desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos que me apoiaram, acreditam e incentivaram a continuar.

À banca examinadora.

E ao Instituto de Química pela oportunidade de realizar este trabalho.

RESUMO

WODDYNGTON Beatriz Wanick. Síntese, caracterização e potencial atividade eletrocatalítica de um complexo de cobre(II) Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2019

A pilha a combustível tem se mostrado uma opção para geração de energia frente às preocupações ambientais e econômicas com a relação à dependência de combustíveis fósseis. (AMADO, et al., 2007). No entanto, a viabilidade dessa tecnologia necessita de um catalisador para redução de oxigênio molecular disponível e de custo mais baixo do que os utilizados atualmente. (LIN, et al., 2011) Dessa maneira surgiu a busca por outros tipos de catalisadores. O uso de eletrodos quimicamente modificados tem sido avaliado em estudos relatados na literatura (SOUZA, et al. 1997). Seguindo essa linha de estudo, foi sintetizado um ligante de base Schiff e seu composto de coordenação contendo o cobre(II), CuHBAl. Ambos foram caracterizados por métodos espectroscópicos. O complexo também foi analisado pela condutivimetria e voltametria cíclica e sua atividade eletrocatalítica foi testada frente à reação de redução do oxigênio molecular, buscando seu emprego como possível eletrocatalisador, entretanto, nas condições testadas, não foram observadas atividades relevantes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de uma pilha a combustível.....	13
Figuras 2a e 2b : Estruturas dos ligantes ftalocianina e porfirina.....	14
Figura 3: Esquema da cela voltamétrica composta por três eletrodos, sendo (1) um contra eletrodo de platina, (2) um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e (3) um o eletrodo de trabalho com pasta de grafite.....	19
Figura 4: Mecanismo de condensação para obtenção do ligante HBAi.....	20
Figura 5: Reação de obtenção do ligante HBAi.....	20
Figura 6: Espectro na região do infravermelho do ligante HBAi em pastilha de KBr.	21
Figura 7: Espectro eletrônico na faixa de 200 – 600 nm do ligante HBAi em concentrações diversas (mol L^{-1}): 1) $8,33 \times 10^{-3}$, 2) $6,66 \times 10^{-3}$, 3) $3,33 \times 10^{-3}$, 4) $2,25 \times 10^{-3}$ e 5) $1,25 \times 10^{-3}$	24
Figura 8: Reação de obtenção do composto CuHBAi e proposta de sua estrutura.....	25
Figura 9: Espectro na região do infravermelho do complexo CuHBAi.....	26
Figura 10: Espectros eletrônicos na faixa de 400 – 1000 nm do complexo CuHBAi em concentrações diversas (mol L^{-1}): 1) $7,27 \times 10^{-4}$, 2) $6,06 \times 10^{-4}$, 3) $4,84 \times 10^{-4}$, 4) $3,63 \times 10^{-4}$, 5) $2,42 \times 10^{-4}$, 6) $1,21 \times 10^{-4}$ e 7) $6,06 \times 10^{-5}$	28
Figura 11: Espectro do complexo sólido na região do UV-Vis na faixa de 200 a 900 nm.....	29
Figura 12: Voltamogramas cíclicos do complexo CuHBAi em velocidades de varredura diversas: 1) 50 mV, 2) 75 mV e 3) 100 mV na faixa de -1,5 V a 1,5 V. Medidos em cela voltamétrica composta por três eletrodos, sendo um contra eletrodo de platina, um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e um o eletrodo de trabalho com pasta de grafite.....	30

Figura 13: Voltamogramas cíclicos do CuHBAl obtidos na faixa de potencial de -1,0 V à -1,0V, com velocidade de varredura 25 mVs⁻¹, em pH: 13 e em atmosfera de N₂ e O₂.....32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes e solventes utilizados.....	16
Tabela 2: Valores de pKa do aminoácido alanina.....	21
Tabela 3 Valores das bandas do espectro na região do infravermelho do ligante HBAi.....	22
Tabela 4: Coeficiente de absortividade molar e coeficiente de correlação obtidos para o ligante HBAi a partir dos gráficos de absorvância versus comprimento de onda (nm).....	24
Tabela 5: Valores das bandas do espectro na região do infravermelho do complexo CuHBAi.....	26
Tabela 6: Coeficiente de absortividade molar e coeficiente de correlação obtidos para o complexo CuHBAi a partir dos gráficos de absorvância versus comprimento de onda (nm).....	27

SUMÁRIO

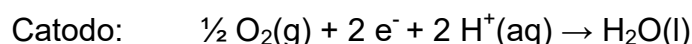
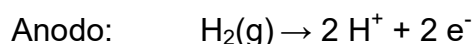
RESUMO	5
LISTAS	6
SUMÁRIO	9
INTRODUÇÃO	11
OBJETIVOS	12
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
1.1. Breve abordagem sobre pilhas a combustível	13
1.2. Utilização de compostos de coordenação em eletrocatalise	14
2. MATERIAIS E MÉTODOS	16
2.1. Materiais	16
2.2. Métodos experimentais	16
2.2.1. Síntese do ligante ácido-2-(imino-2-hidroxibenzil)-propanóico (Hidroxibenzilalanina – HBAi)	17
2.2.2. Síntese do composto de coordenação CuHBAi	17
2.3. Métodos físicos de caracterização	17
2.3.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (iv)	17
2.3.2. Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis	18
2.3.3. Reflectância difusa	18
2.3.4. Condutividade	18
2.4. Análises eletroquímicas	18
2.4.1. Caracterização do complexo CuHBAi em solução	19
2.4.2. Teste Análise de atividade eletrocatalítica frente a reação de redução do oxigênio molecular	19
3. Resultados e discussão	20
3.1. Ligante HBAi	20
3.1.1. Obtenção do ligante	20
3.1.2. Caracterização do ligante	21
3.1.2.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (iv)	21
3.1.2.2. Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis	23
3.2. Composto de Coordenação CuHBAi	25
3.3. Obtenção do composto de coordenação CuHBAi	25
3.4. Caracterização do composto de coordenação CuHBAi	25

3.4.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (iv)	25
3.4.2. Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis.....	27
3.4.3. Reflectância difusa.....	27
3.4.4. Condutividade.....	30
3.5. Caracterização eletroquímica do composto de coordenação CuHBAi....	30
3.6. Testes eletrocatalíticos frente a reações de redução de oxigênio molecular.....	31
4. Conclusões.....	33
5. Perspectivas futuras.....	34
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	35
ANEXOS.....	38

INTRODUÇÃO

As pilhas a combustível têm se destacado como uma alternativa promissora para geração de energia. (AMADO, et al., 2007).

Neste dispositivo ocorre a geração de energia elétrica a partir da conversão da energia produzida em uma reação de oxirredução. As reações que ocorrem na pilha a combustível são (AMADO, et al., 2007):



A reação do ânodo, ocorre na presença de um catalisador de platina. No entanto, a reação que ocorre no cátodo possui dificuldades, mesmo na presença de um catalisador devido a força da ligação dupla presente. (GEWIRTH, et al., 2010)

A comercialização da pilha a combustível possui um empecilho que é o custo e a disponibilidade do material utilizado no catodo, a platina. Esse fato tem gerado uma busca por catalisadores de custo mais baixo e mais eficazes (LIN, et al., 2011).

Recentemente tem sido estudado o uso de compostos de metais de transição contendo ligantes como ftalocianina e porfirina, Figuras 1a e 1b, entre outros, como alternativa aos catalisadores de platina utilizados na eletrocatalise em células de combustível devido a fatores como disponibilidade e custo destes catalisadores. (XU, et al., 2014)

Estes ligantes possuem a ligação dupla entre carbono e nitrogênio (C=N) que é também encontrada nos ligantes conhecidos como Bases de Schiff, obtidos pela reação entre uma amina e um aldeído. (NWORIE, et al., 2016)

Alguns complexos contendo centros de cobre(II) e com diversos ligantes, entre estes, as bases de Schiff, apresentaram resultados de atividade como eletrocatalisadores. (THORSETH, et al 2013)

OBJETIVOS

Objetivo principal

Sintetizar e caracterizar um ligante tridentado e seu complexo de cobre(II) visando sua aplicação frente à reação de redução do O₂.

Objetivos específicos:

1. Sintetizar e caracterizar um ligante tridentado do tipo base Schiff a partir de salicilaldeído e do aminoácido alanina (HBAi);
2. sintetizar e caracterizar o composto de coordenação de cobre(II) contendo o ligante HBAi por técnicas espectroscópicas (infravermelho e UV-vis) e eletroquímica (voltametria cíclica);
3. avaliar o comportamento eletroquímico do composto frente às reações de redução de oxigênio molecular.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Breve abordagem sobre pilhas a combustível

Em meio às discussões ambientais e econômicas a respeito de tecnologias alternativas para geração de energia, as pilhas a combustível têm se destacado como uma opção promissora. (AMADO, et al., 2007).

Na pilha a combustível ocorre a geração de energia elétrica a partir da conversão da energia produzida em uma reação de oxirredução. (AMADO, et al., 2007).

Neste dispositivo um ânodo e um catodo são separados por um eletrólito. Em um dos eletrodos ocorre a reação de oxidação do hidrogênio (ROH), enquanto no outro eletrodo ocorre a redução do oxigênio (RRO). São utilizados, usualmente, catalisadores de platina. As reações que ocorrem na pilha a combustível (GEWIRTH, et al., 2010) são:

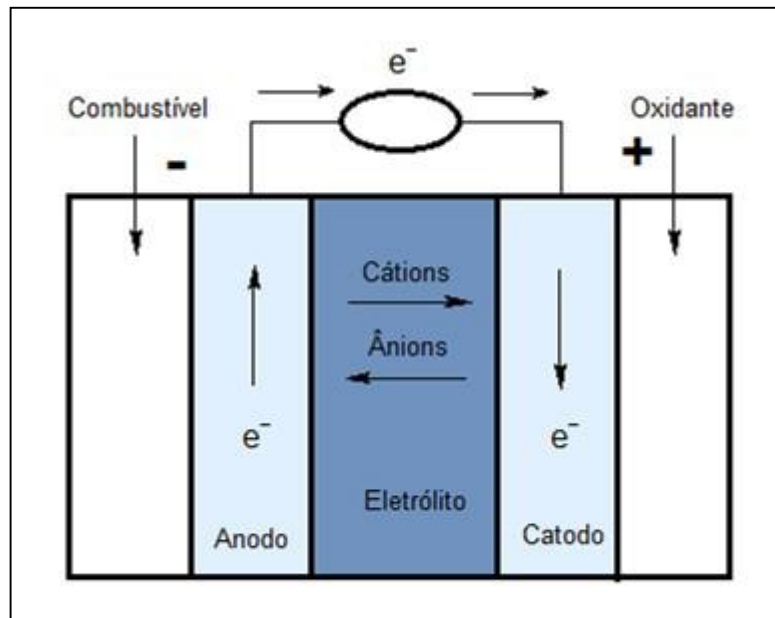
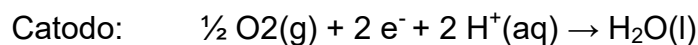
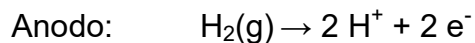
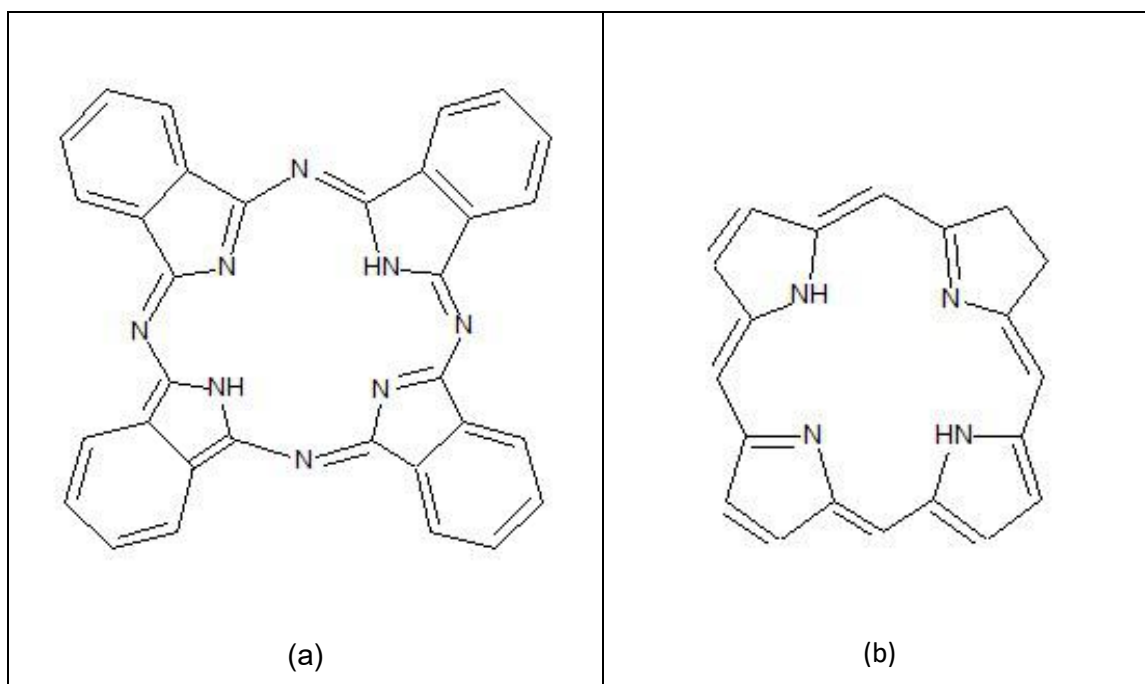


Figura 1: Esquema de uma pilha a combustível (adaptado de SANTOS et al. 2017, AMADO, et al., 2007, GEWIRTH et. al 2010).

1.2. Utilização de compostos de coordenação em eletrocatalise

A comercialização da tecnologia de pilhas a combustível, no entanto, possui um empecilho que é o custo e a disponibilidade do material utilizado no catalisador, a platina. Esse fato tem gerado uma busca por substitutos de custo mais baixo e mais eficazes. (LIN, *et al.*, 2011)

Recentemente tem sido estudado o uso de compostos de metais de transição contendo ligantes como ftalocianina e porfirina, Figuras 1a e 1b, entre outros, como alternativa aos catalisadores de platina utilizados na eletrocatalise em células de combustível devido a fatores como disponibilidade e custo destes catalisadores. (XU, *et al.*, 2014)



Figuras 2a e 2b : Estruturas dos ligantes ftalocianina e porfirina.

Compostos de coordenação formados por estes ligantes, com centros metálicos diversos, têm sido mencionados na literatura por seu uso como eletrocatalisadores em diversas reações, tais como: oxidação de água e álcoois, glicose, olefinas e redução de oxigênio. (CHEUNG, *et al.*, 2007, YU, *et al.*, 2009)

Uma ligação em comum pode ser observada nos ligantes apresentados, a ligação dupla entre carbono e nitrogênio (C=N), que caracteriza o grupo funcional imina. Este ligante é obtido pelo mecanismo de adição nucleofílica na reação entre uma amina e um aldeído. (NWORIE, *et al.*, 2016)

Thorseth. *et al* (2013) apresenta resultados de atividade catalítica para uma série de complexos com diversos ligantes, entre estes alguns de bases Schiff, com cobre(II).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Foram utilizados neste trabalho, para sínteses e análises, reagentes e solventes sem purificação prévia, obtidos de diferentes fornecedores. Todos os reagentes e solventes estão listados na Tabela 1 com suas respectivas informações.

Tabela 1: Reagentes e solventes utilizados

Reagente/solvente	Fórmula molecular	Massa molar (g/mol)	Procedência
Acetato de cobrell	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	181,63	Aldrich
Ácido clorídrico	HCl	36,46	Aldrich
Alanina	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	89,09	Aldrich
Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio	$\text{N}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4\text{PF}_6$	387,43	Fluka
Hidróxido de potássio	KOH	56,0	Vetec
Metanol	CH_3OH	32,00	Vetec
Metanol espectroscópico	CH_3OH	32,00	Tedia
Salicilaldeído	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	122,12	Aldrich

2.2 Métodos experimentais

2.2.1 Síntese do ligante ácido-2-(imino-2-hidroxibenzil)-propanóico (Hidroxibenzilalanina – HBAi) (KISHITA 1964; ZHAO, 2009)

Em um balão de fundo redondo foram adicionados 100 mL de uma solução metanólica de hidróxido de potássio (5 mmol, 0,28 g). Em seguida adicionou-se o aminoácido alanina (5 mmol, 0,445 g) e o salicilaldeído (5mmol, 0,61 g, 0,52 mL) gota-a-gota. A mistura foi mantida sob agitação magnética. Ao final foi originada uma solução de coloração amarela. O meio reacional foi aquecido em torno de 50 °C e mantido sob agitação magnética durante 2 horas. Ao final deste período a suspensão foi acidificada com solução aquosa de HCl dando origem a um sólido de coloração amarela. O produto foi filtrado e seco em dessecador a vácuo.

2.2.2 Síntese do composto de coordenação CuHBAi

Em um balão de fundo redondo foram adicionados 100 mL de uma solução metanólica de hidróxido de potássio (5 mmol, 0,28 g). Em seguida adicionou-se o aminoácido alanina (5 mmol, 0,445 g) e o salicilaldeído (5 mmol, 0,61 g, 0,52 mL) gota-a-gota. A mistura foi mantida sob agitação magnética. Ao final foi originada uma solução de coloração amarela. O meio reacional foi aquecido brandamente e mantido sob agitação magnética, durante 2 horas. Em seguida 30 mL de uma solução metanólica de acetato de cobre(II) hexahidratado (5 mmol, 1,244 g) foi adicionada ao meio reacional contendo o ligante base de Schiff (HBAi). Dessa forma foi realizada a síntese do complexo *in situ* (sistema one-spot reaction), que deu origem a uma solução verde escura. A mistura foi aquecida brandamente e mantida sob agitação magnética, durante 3-4 horas. Observou-se a formação de um precipitado verde escuro durante a síntese, o qual foi separado da solução por filtração. Esta síntese gerou um sólido não cristalino de coloração verde escura que foi recristalizado em acetona.

2.3 Métodos físicos de caracterização

Foram utilizadas análises físicas para caracterização do ligante HBAi e do seu complexo de cobre(II), buscando avaliar o modo de coordenação do ligante e a provável estrutura do complexo obtido.

2.3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

A análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi realizada em um espectrofotômetro Nicolet 6700-FTIR, na região de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras sólidas foram analisadas em pastilha de KBr.

A análise foi realizada no Laboratório de Instrumentos e Pesquisa do Instituto de Química – UFRJ.

2.3.2 Espectroscopia eletrônica UV-vis

Foram realizadas análises em cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico e capacidade para 4 mL e como solvente, metanol com grau espectroscópico. O equipamento utilizado para as análises foi um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600 localizado no Laboratório de Instrumentos e Pesquisa do Instituto de Química – UFRJ.

Os espectros eletrônicos na região do ultravioleta visível (UV-vis) foram obtidos na região de 200-900 nm.

1.2.3. Reflectância difusa

O espectro do complexo no estado sólido na região do UV-vis foi obtido por reflectância difusa a partir de uma mistura do complexo com sulfato de bário. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600 localizado no Laboratório de Instrumentos e Pesquisa do Instituto de Química – UFRJ.

1.2.4. Condutividade

Para realizar a medida de condutividade foi utilizado o método de condutimetria direta. Calibrou-se o equipamento, um condutivímetro da marca Analyser modelo 650M, com uma solução de cloreto de potássio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

As medidas foram realizadas utilizando-se uma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do complexo de cobre em metanol espectroscópico.

2.3 Análises eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram obtidas em um potenciostato-galvanostato conectado a um computador do Laboratório de Química de Materiais Avançados (LQMA) do Departamento de Química Inorgânica – IQ-UFRJ

Foi utilizado um sistema eletroquímico que consistia em uma cela voltamétrica com um sistema de três eletrodos, como o apresentado esquematicamente na Figura 5.

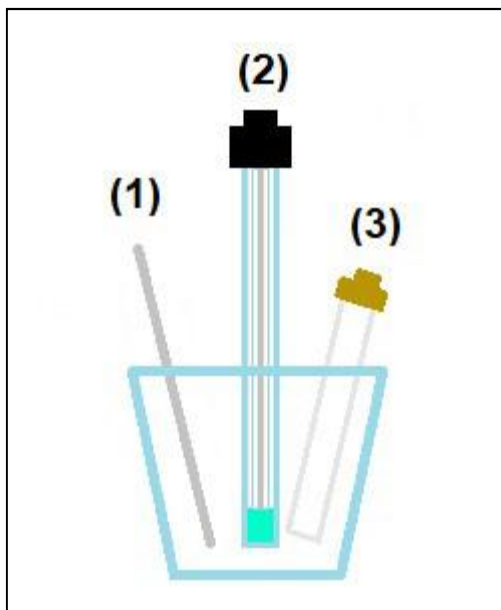


Figura 3: Esquema da cela voltamétrica composta por três eletrodos, sendo (1) um contra eletrodo de platina, (2) um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e (3) um o eletrodo de trabalho com pasta de grafite. (adaptado de SANTOS et al. 2017)

2.3.1 Caracterização do complexo CuHBAi em solução

A análise eletroquímica foi utilizada para caracterização do complexo de cobre com o ligante HBAi a partir da técnica de voltametria cíclica. Foi utilizada atmosfera inerte de nitrogênio, o gás foi borbulhado na cela durante cinco minutos. Uma solução metanólica de TBPAF₆ foi utilizada como eletrólito juntamente com um sistema de três eletrodos, como apresentado na Figura 15. As medidas foram realizadas em $75 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ e $125 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ na faixa de -1,5 a 1,5 V.

2.3.2. Análise de atividade eletrocatalítica frente à reação de redução do oxigênio molecular

O complexo CuHBAi foi testado quanto à atividade eletrocatalítica da pasta de grafite modificada em relação à reação de redução de oxigênio molecular. A análise foi realizada pela técnica de voltametria cíclica com um sistema de três eletrodos: sendo um contra eletrodo de platina, um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e um eletrodo de trabalho com pasta de grafite, Figura 5. O meio foi mantido inerte borbulhando-se nitrogênio na cela durante 5 minutos. O eletrólito utilizado foi uma solução de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. O pH do meio foi ajustado para 13 com a adição de hidróxido de potássio e a faixa de potencial medida foi de -0,2 a -0,9 V

com velocidade de varredura de $25 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Essa velocidade foi utilizada para que fosse possível observar qualquer processo de oxirredução presente. Caso fosse observado algum processo, outras velocidades seriam utilizadas.

3. Resultados e discussão

3.1. Ligante HBAi

3.1.1. Obtenção do ligante

Para obtenção do ligante foi utilizada a reação conforme a Figura 7.

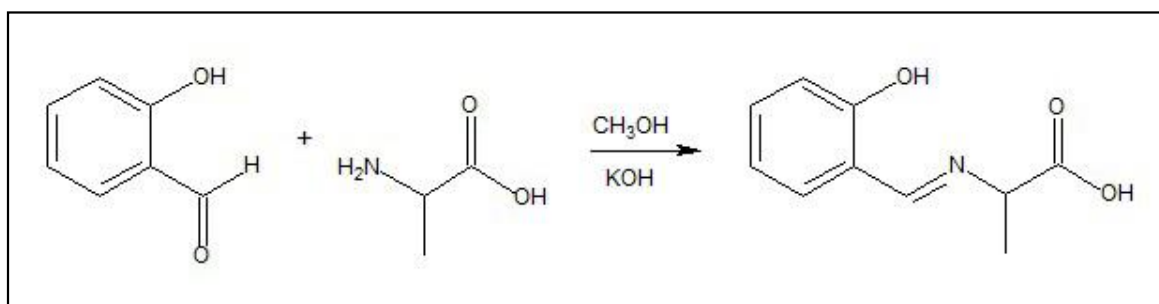


Figura 4: Reação de obtenção do ligante HBAi.

O mecanismo proposto para esta reação de condensação é apresentado na Figura 6, de acordo com Solomons (2002).

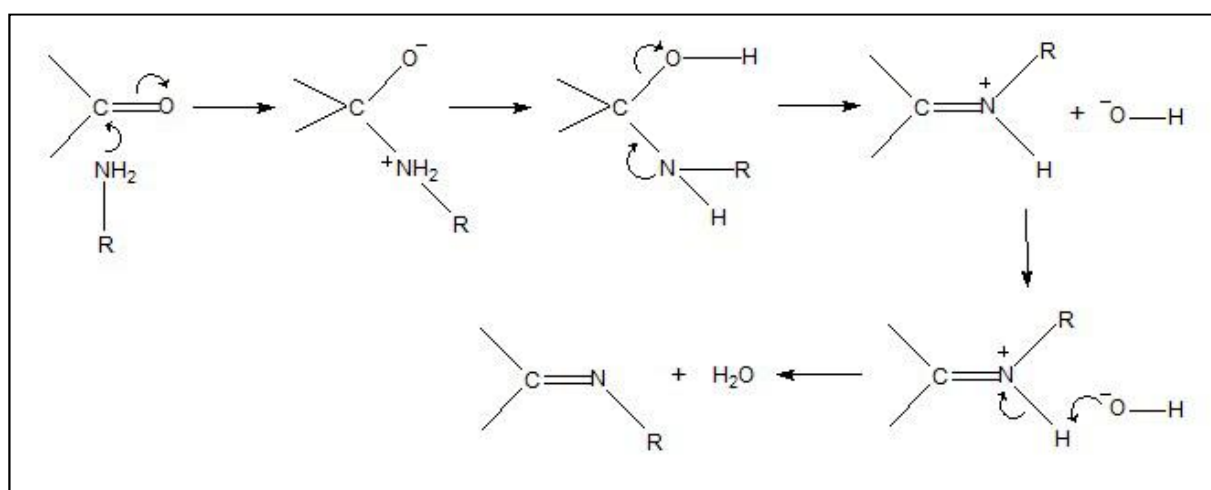


Figura 5 : Mecanismo de condensação para obtenção do ligante HBAi.

Essa reação não é favorecida em pH com valores extremos, altos ou baixos, sendo um valor de pH entre 4 e 5 considerado favorável. (SOLOMONS, 2002)

No entanto, a reação foi realizada em meio básico pois devido aos valores de pKa do aminoácido alanina, apresentados na Tabela 2, a presença do grupo amino primário é favorecida em valores de pH mais altos. (VOET, 2013).

Tabela 2: Valores de pKa do aminoácido alanina.

pKa α -COOH	pKa α -NH ₃
2,35	9,78

3.1.2. Caracterização do ligante

3.1.2.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

O espectro do ligante HBAi, na região do infravermelho, foi obtido na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} e é apresentado na Figura 8.

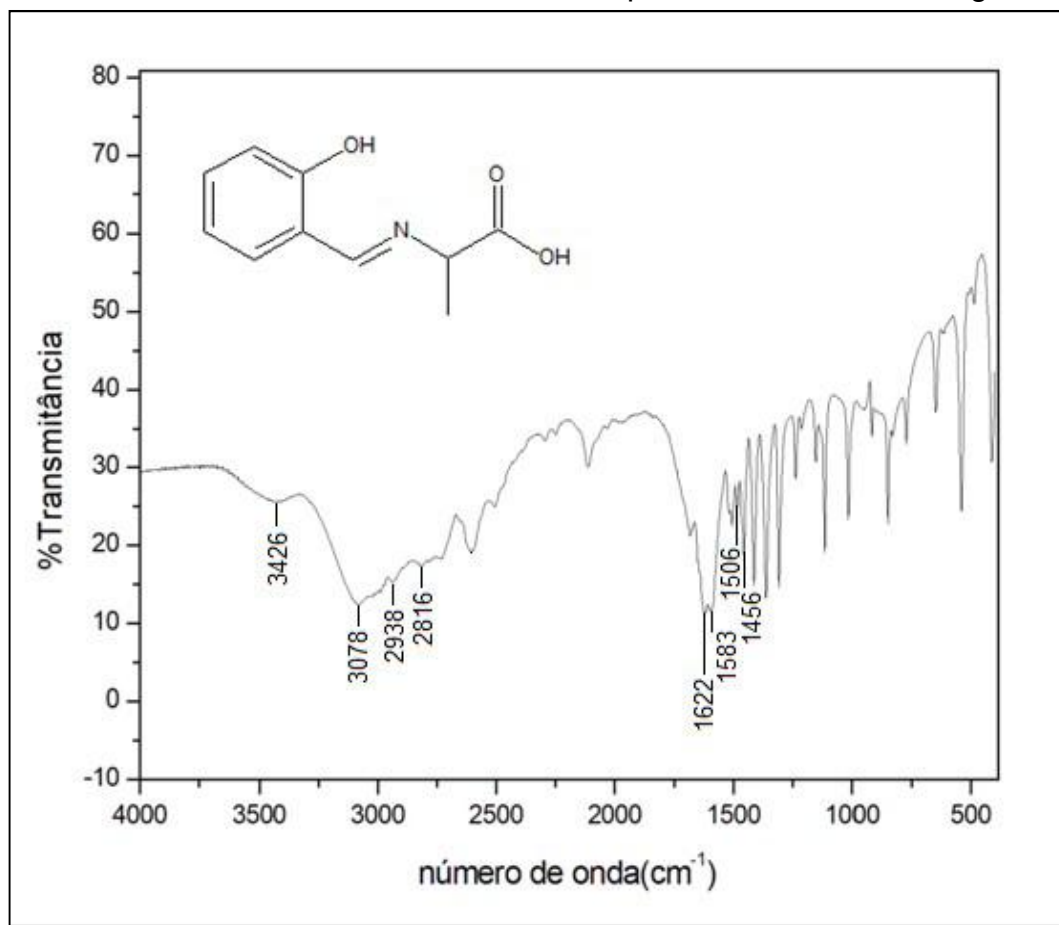


Figura 6: Espectro na região do infravermelho do ligante HBAi em pastilha de KBr.

Em 3426 cm^{-1} o espectro apresentou uma banda larga referente ao estiramento $\nu\text{O-H}$ e em 3078 cm^{-1} atribuída ao estiramento $\nu\text{O-H}$ do fenol. As bandas observadas em 2938 cm^{-1} e 2816 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento $\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ e $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ respectivamente. enquanto a banda observada em 2604 cm^{-1} é referente ao grupo $-\text{O-H}$ do ácido.

Em 1622 cm^{-1} há uma banda fina que pode ser atribuída ao estiramento ligação C=O do grupo carbonila do ácido carboxílico. Bandas de estiramento relacionadas ao grupo acetato, $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$ e $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ foram observadas em 1506 cm^{-1} e 1456 cm^{-1} .(SILVERSTEIN, 2005).

Não se observa banda referente à ligação C=O do reagente salicilaldeído que usualmente ocorre perto de 1666 cm^{-1} e a ligação da amina primária NH_2 em 3500 cm^{-1} . No entanto, é a presença da banda em 1593 cm^{-1} , característica do grupo (HC=N) que sugere a reação entre a alanina e o salicilaldeído.(ASIRI 2007).

Todas das atribuições são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Valores das bandas do espectro na região do infravermelho do ligante HBAi.

Atribuição	Ligante livre (cm^{-1})	Valores teóricos (cm^{-1})
$\nu(\text{O-H}_{\text{ácido}})$	3426	3758
$\nu(\text{O-H}_{\text{fenol}})$	3078	3238
$\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$	2938	-
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2816	-
$\nu(\text{C=O}_{\text{ácido}})$	1622	1801
$\nu(\text{C=N}_{\text{imina}})$	1593	1676
$\nu(\text{C=C}_{\text{aromático}})$	1363	1495

$\delta_{\text{plano}}(\text{O-H}_{\text{fenol}})$	1307	1455
$\nu (\text{C-O}_{\text{ácido}})$	1237	1363
$\nu (\text{C-O}_{\text{fenol}})$	1211	1316
$\delta(\text{C-O-H}_{\text{ácido}})$	1114	1199

3.1.2.2. Espectroscopia eletrônica na região do UV-vis

O espectro eletrônico do ligante HBAi foi obtido na faixa de 260 a 600 nm. Foram utilizadas soluções do ligante com concentrações diferentes, tendo metanol espectroscópico como solvente. O espectro pode ser observado na Figura 9.

A partir dos resultados construiu-se um gráfico de absorvância *versus* concentração do qual foi possível obter o coeficiente de absorvidade molar (ϵ) de acordo com a Lei de Lambert-Beer, onde ϵ é o coeficiente angular da reta.

$$A = \epsilon b C$$

Os coeficientes de absorvidade molar e de correlação são apresentados na Tabela 3.

No espectro eletrônico na região do UV-Vis, podem ser observadas três bandas diferentes para o ligante HBAi, com comprimento de onda máximo em 273 nm, 316 nm e 412 nm. A banda observada em 273 nm pode ser atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ e está relacionada ao anel aromático. Já as bandas observadas em 316 nm e 412 nm são referentes a ligação C=N do grupo imina, a banda 316 nm pode ser atribuída a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ enquanto a banda 412 nm é referente a transição $n \rightarrow \pi^*$. (ARAUJO, 2017). Os valores das bandas foram atribuídos de acordo com resultados observados na literatura.

Tabela 4: Coeficiente de absorvidade molar e coeficiente de correlção obtidos para o ligante HBAi a partir dos gráficos de absorvância *versus* comprimento de onda (nm).

$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Coeficiente de correlação
273	36.100	0,9
316	20.600	1,0
412	5300	1,0

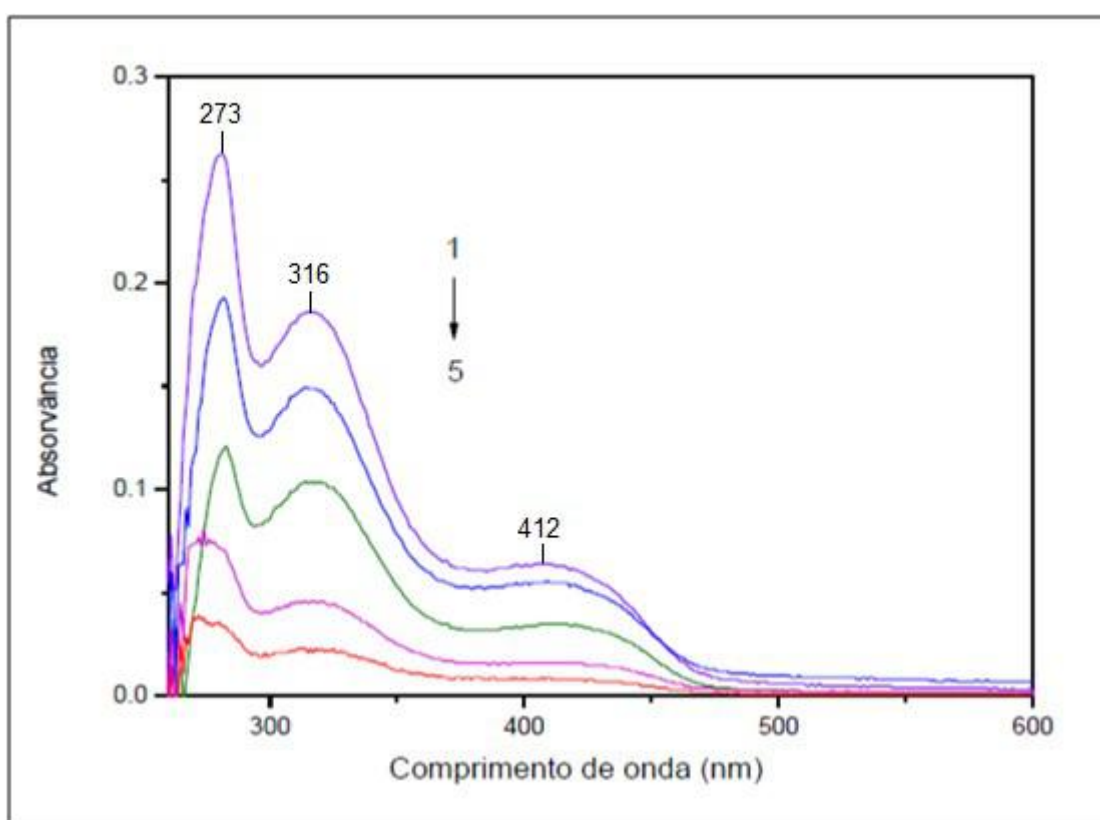


Figura 7: Espectro eletrônico na faixa de 200 – 600 nm do ligante HBAi em concentrações diversas (mol L⁻¹): 1) $8,33 \times 10^{-3}$, 2) $6,66 \times 10^{-3}$, 3) $3,33 \times 10^{-3}$, 4) $2,25 \times 10^{-3}$ e 5) $1,25 \times 10^{-3}$. (SANTOS, 2017)

3.2. Composto de Coordenação CuHBAi

3.2.1. Obtenção do composto de coordenação CuHBAi

A reação de obtenção do complexo CuHBAi está representada na Figura 10.

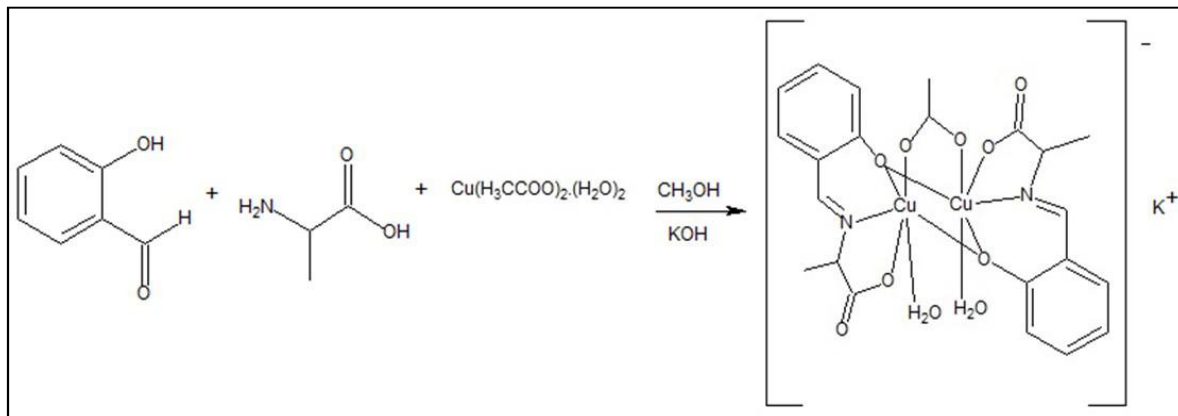


Figura 8: Reação de obtenção do composto CuHBAi e proposta de sua estrutura.

3.2.2. Caracterização do composto de coordenação CuHBAi

3.2.2.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

O espectro na região do infravermelho foi obtido na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . Os espectros do ligante HBAi e do complexo CuHBAi são comparados na Figura 11 e os valores das bandas são comparados na Tabela 4.

Ao observar ambos os espectros é possível inicialmente identificar o aparecimento da banda referente a molécula de água ligada ao anel aromático, presente em 3435 cm^{-1} . Em seguida observam-se as bandas em 2919 cm^{-1} e 2863 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento ν_{ass} (CH_2) e ν_{s} (CH_2) respectivamente. No entanto, não é possível observar no espectro a banda referente a ν ($\text{OH}_{\text{ácido}}$), que no ligante foi observada em 2604 cm^{-1} , isso sugere a coordenação. A banda 1626 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento da ligação ($\text{C}=\text{O}_{\text{ácido}}$). (SILVERSTEIN, 2005)

Em 1396 cm^{-1} e 1541 cm^{-1} é observada uma banda que podem ser atribuídas ao estiramento da ponte do grupo (CO_2^-), ν_{s} (CO_2^-)_{ponte} e ν_{ass} (CO_2^-)_{ponte}, respectivamente. (NAKAMOTO, 2009)

A banda referente a ligação $\text{C}=\text{N}$, presente também no ligante aparece em 1604 cm^{-1} . (ARAUJO, 2017).

Todas das atribuições são apresentadas na Tabela 5.

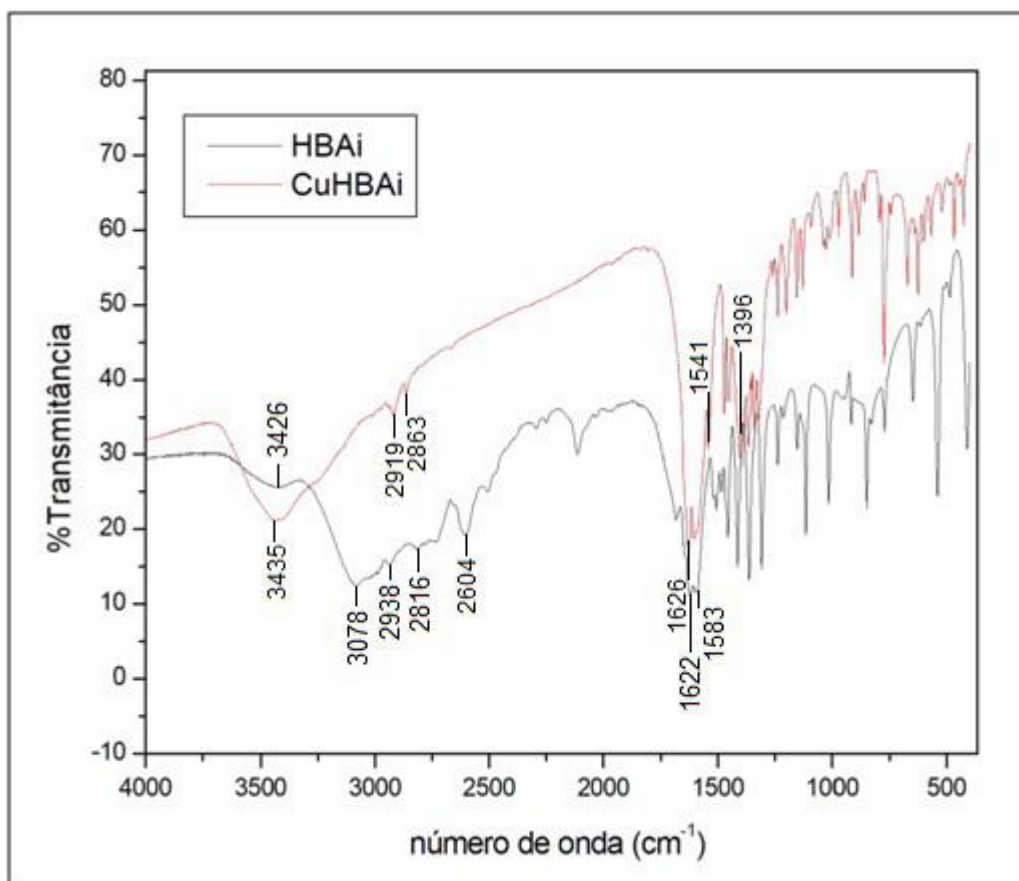


Figura 9: Espectro na região do infravermelho do complexo CuHBAi.

Tabela 5: Valores das bandas do espectro na região do infravermelho do complexo CuHBAi.

Atribuição	Ligante livre (cm ⁻¹)	Complexo (cm ⁻¹)
ν (O-H _{ácido})	3426	-
ν (O-H _{fenol})	3078	-
ν (OH _{hidratação})	-	3435
ν_{ass} (CH ₂)	2938	2919
ν_{s} (CH ₂)	2816	2863
ν (OH _{ácido})	2604	-
ν (C=O _{ácido})	1622	1626
ν (C=N _{imina})	1593	1604

$\nu_{\text{ass}} (\text{COO}^-)$	1506	1472
$\nu_{\text{s}} (\text{COO}^-)$	1456	1451
$\nu_{\text{ass}} (\text{CO}_2^-)_{\text{ponte}}$	-	1541
$\nu_{\text{s}} (\text{CO}_2^-)_{\text{ponte}}$	-	1396
$\nu (\text{C}=\text{C}_{\text{aromático}})$	1363	1366
$\delta_{\text{plano}}(\text{O}-\text{H}_{\text{fenol}})$	1307	-
$\nu (\text{C}-\text{O}_{\text{ácido}})$	1237	1258
$\nu (\text{C}-\text{O}_{\text{fenol}})$	1211	1237
$\delta(\text{C}-\text{O}-\text{H}_{\text{ácido}})$	1114	-

3.2.2.2. Espectroscopia eletrônica na região do UV-vis

Os espectros eletrônicos do complexo CuHBAl foram obtidos na faixa de 200 a 900nm. Foram utilizadas soluções com concentrações diferentes do ligante, tendo metanol espectral como solvente. Os espectros podem ser observados nas Figuras 12 e 13.

Tabela 6: Coeficiente de absorvidade molar e coeficiente de correlação obtidos para o complexo CuHBAl a partir dos gráficos de absorvância versus comprimento de onda (nm)

$\lambda_{\text{máx}} (\text{nm})$	$\epsilon (\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$	Coeficiente de correlação
222	34.449	0,99
241	35.162	0,99
265	21.572	0,99

364	7.730	0,99
667	197	0,99

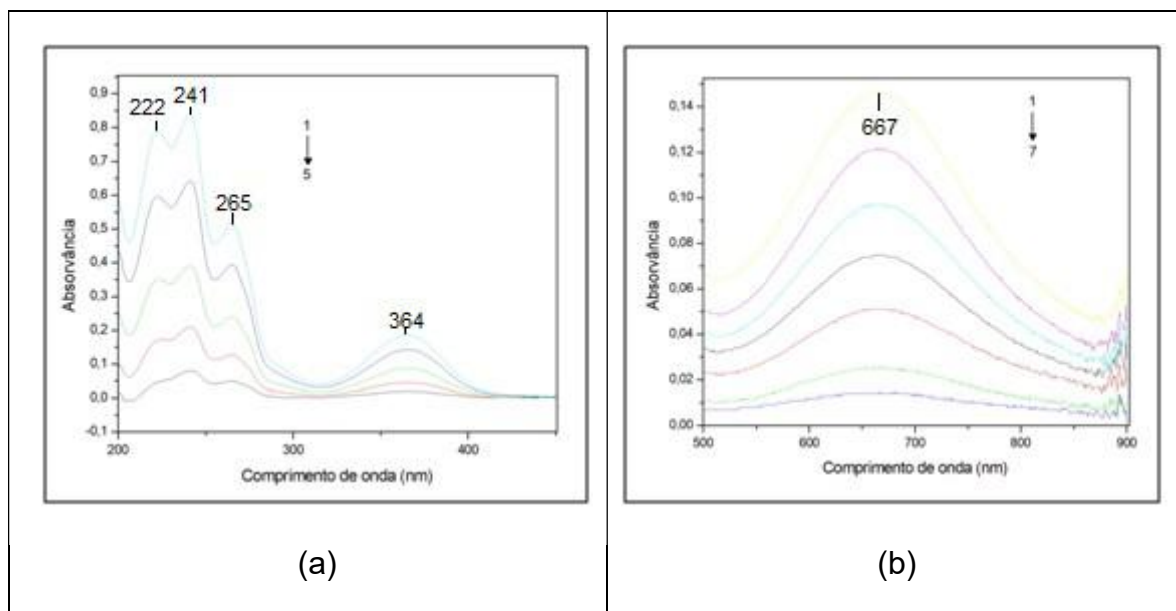


Figura 10: Espectros eletrônicos na faixa de 400 – 1000 nm do complexo CuHBAi em concentrações diversas (mol L^{-1}): 1) $7,27 \times 10^{-4}$, 2) $6,06 \times 10^{-4}$, 3) $4,84 \times 10^{-4}$, 4) $3,63 \times 10^{-4}$, 5) $2,42 \times 10^{-4}$, 6) $1,21 \times 10^{-4}$ e 7) $6,06 \times 10^{-5}$.

A partir dos espectros em diferentes concentrações construiu-se um gráfico de absorvância *versus* concentração para cada comprimento de onda máximo (λ_{max}) do qual foi possível obter o coeficiente de absortividade molar (ϵ) para assim, fazer a atribuição de cada transição. Os coeficientes de absortividade molar e de correlação dos gráficos (em anexo) são apresentados na Tabela 6.

No espectro eletrônico do complexo podem ser observadas cinco bandas diferentes para o complexo CuHBAi, com comprimento de onda máximo: 222 nm, 241 nm, 265 nm, 364 nm e 667 nm.

A banda observada em 2273 nm está ligada às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel aromático. Enquanto a banda observada em 364 nm é referente a ligação C=N do grupo imina. (BEYAZIT, *et al.* 2017)

Já na região entre 500 e 900 nm é possível observar uma banda em 661 nm. Essa banda está de acordo com valores observados na literatura e atribuídos à transição d-d no íon Cu^{2+} , observada em complexos como este (ARAUJO, 2017).

3.2.2.3. Reflectância difusa

O espectro do complexo no estado sólido na região do UV-Vis foi obtido por reflectância difusa, DRIFTS, a partir de uma solução do complexo em sulfato de bário, na faixa de 200 a 900 nm.

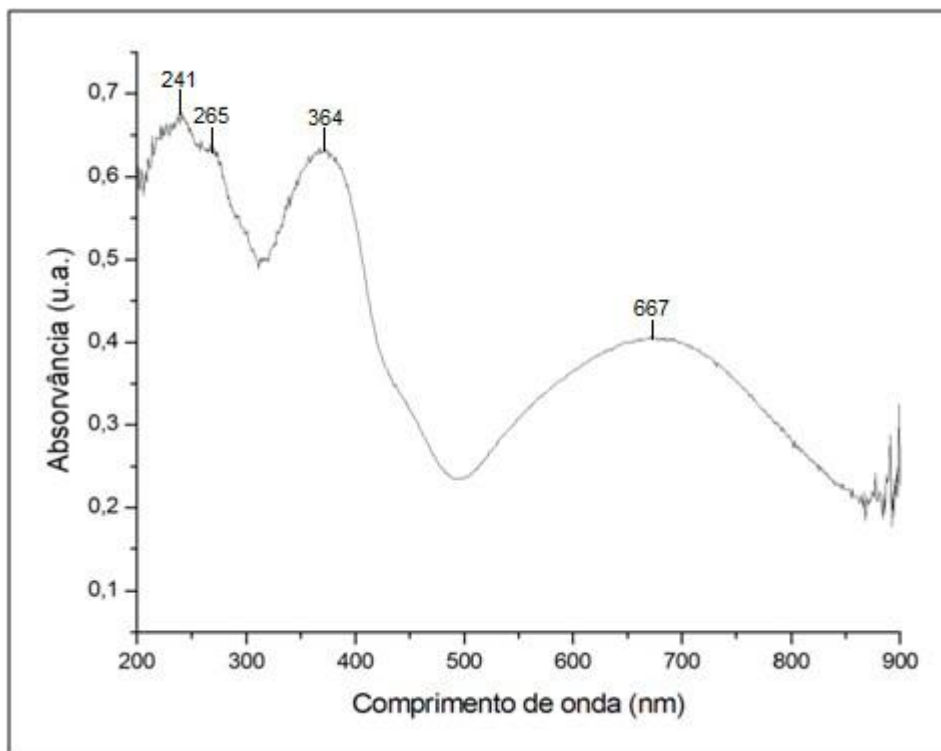


Figura 11: Espectro do complexo sólido na região do UV-Vis na faixa de 200 a 900 nm.

Podem ser identificadas no espectro absorções em quatro valores diferentes de bandas: 241 nm, 265 nm, 364 nm e 687 nm. Esses valores são semelhantes àqueles encontrados no espectro do complexo em solução, o que sugere um comportamento semelhante no estado sólido e em solução metanólica.

As bandas observadas em 238 nm, 268 nm, 364 nm podem estar relacionadas a a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ no ligante. Enquanto a banda observada em 689nm pode ser atribuída à transição d-d no complexo. (ARAUJO, 2017)

3.2.2.4. Condutividade

A medida da condutividade foi realizada utilizando-se uma solução $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ do complexo de cobre em metanol espectral. O valor observado foi de 102,8 μ S. Esse valor foi comparado aqueles mencionados por Geary (1971) para

compostos em soluções metanólicas para eletrólitos 1:1 que estariam em uma faixa de 80 a 115 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1}$. Desta forma, como o complexo apresenta uma condutividade dentro desta faixa conclui-se que o composto possui uma natureza eletrólítica e que a proporção complexo e contra-íon é de 1:1.

3.3. Caracterização eletroquímica do composto de coordenação CuHBAi

Para caracterizar o complexo CuHBAi foi utilizada a técnica de voltametria cíclica. O sistema utilizado foi de três eletrodos sendo um contra eletrodo de platina, um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e um o eletrodo de trabalho de carbono vítreo. Foi utilizada atmosfera inerte de nitrogênio, o gás foi borbulhado na cela durante cinco minutos. Uma solução metanólica de TBPAF₆ foi utilizada como eletrólito.

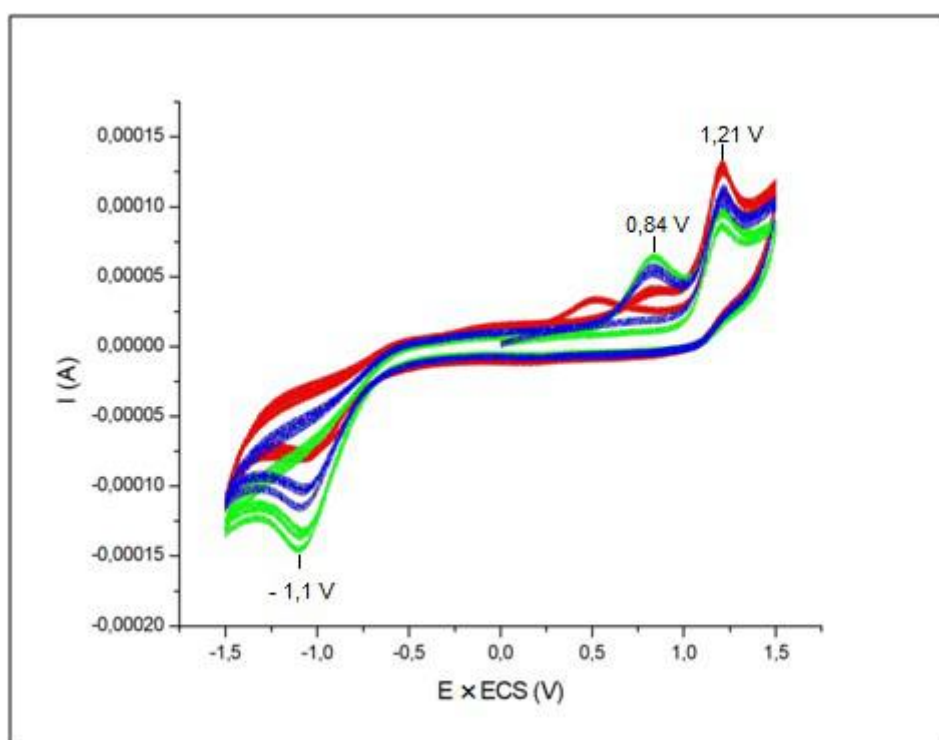


Figura 12: Voltamogramas cíclicos do complexo CuHBAi em velocidades de varredura diversas: 1) 50 mV.s^{-1} , 2) 75 mV.s^{-1} e 3) 100 mV.s^{-1} na faixa de -1,5 V a 1,5 V. Medidos em cela voltamétrica composta por três eletrodos, sendo um contra eletrodo de platina, um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e um o eletrodo de trabalho de carbono vítreo.

As análises foram realizadas em uma faixa de -1,5 V a 1,5 V alterando as velocidades de varredura nos valores de : 50 mV.s^{-1} , 75 mV.s^{-1} e 100 mV.s^{-1} . Foi

possível observar em todas velocidades de varredura um processo de redução em -1,1 V e dois processos de oxidação, um em 0,84 V e outro em 1,21 V.

O processo em -1,1 V pode ser atribuído à redução do $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$. (BEYAZIT, *et al.* 2017, HOSSEINI-YAZDI, *et al.* 2014, OROJLOO, *et al.* 2017, SHAFATIAN, *et al.* 2014), os demais são processos redox do ligante, de acordo com a literatura.

3.4. Testes eletrocatalíticos frente às reações de redução de oxigênio molecular

Complexos mais simples de metais de transição e ligantes contendo ligações de nitrogênio vem sendo utilizados em reações de eletrooxidação. (LIN, *et al.* 2011)

Na pilha a combustível, no anodo ocorre a reação de oxidação do hidrogênio enquanto no catodo ocorre a redução do oxigênio (GEWIRTH, *et al.*, 2010)

O complexo CuHBAi foi testado quanto a atividade eletrocatalítica adicionado às pastas de grafite modificada em relação à reação de redução de oxigênio molecular. A análise foi realizada pela técnica de voltametria cíclica com um sistema de três eletrodos: sendo um contra eletrodo de platina, um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e um o eletrodo de trabalho com pasta de grafite, Figura 5. O meio foi mantido inerte borbulhando-se nitrogênio na cela durante 5 minutos. O eletrólito utilizado foi uma solução de KCl 0,5 mol L⁻¹. O pH do meio foi ajustado para 13 e a faixa de potencial medida foi de -0,2 V à -0,9 V com velocidade de varredura de 25 mV.

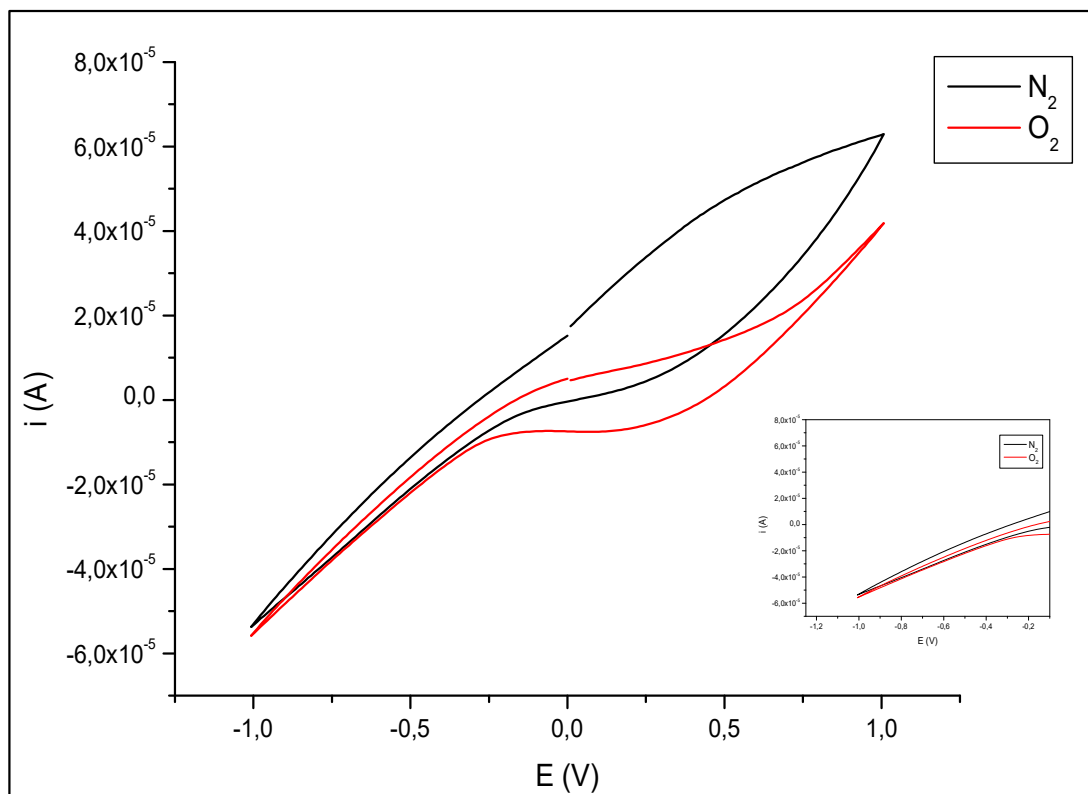


Figura 13: Voltamogramas cíclicos do CuHBAi obtidos na faixa de potencial de -1,0 V à -1,0V, com velocidade de varredura 25 mVs⁻¹, em pH: 13 e em atmosfera de N₂ e O₂.

No pH testado os voltamogramas obtidos, em presença e ausência de oxigênio, apresentaram o mesmo perfil. Estes resultados indicam que este composto não apresenta atividade relevante frente à redução de oxigênio molecular nas condições testadas. Novos testes, alterando-se, por exemplo, o eletrólito e o pH serão realizados a fim de verificar uma possível atividade do complexo, já que o grupo vem apresentando outros complexos contendo cobre(II) com atividade bastante pronunciada.

4. Conclusões

O ligante ácido-2-(imino-2-hidroxibenzil)-propanóico (Hidroxibenzilalanina – HBAi) e o composto de coordenação CuHBAi foram sintetizados e caracterizados por métodos físicos como espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia na região do ultravioleta-visível, voltametria cíclica e condutividade.

Com base nas análises realizadas pode-se sugerir que o complexo CuHBAi seja isoestrutural ao já reportado por Santos (2017) e que, assim, seja homobinuclear contendo duas moléculas do ligante HBAi coordenadas de forma desprotonada aos centros metálicos, além de um acetato como ponte exógena e duas moléculas de solvente, possivelmente água, completando a esfera de coordenação octaédrica distorcida.

Buscando avaliar a possível atividade eletrocatalítica das pastas de grafite modificada em relação à reação de redução de oxigênio molecular e, no pH no qual a análise foi realizada, o complexo não apresentou atividade.

5. Perspectivas futuras

Existem diversas possibilidades de estudos que podem ser realizados dando prosseguimento ao presente trabalho. Dentre estes, destacam-se:

- Nova tentativa de obtenção de cristais do complexo CuHBAl para análise de difratometria por raios x;
- Testes de atividade eletrocatalítica em condições de pH diferentes daquelas testadas no presente trabalho;
- Outros testes de atividade catalítica, como por exemplo testes para reação de desproporcionamento de peróxido de hidrogênio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMADO, R. S.; MALTA, L. F. B.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, M. E. Pilhas a combustível de óxido sólido: materiais, componentes e configurações, **Quim. Nova**, v. 30, No. 1, 189-197, 2007
- ARAÚJO E. L.; BARBOSA H. F. G.; DOCKAL E. R.; CAVALHEIRO E. T. G. Synthesis, characterization and biological activity of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) complexes of biopolymeric Schiff bases of salicylaldehydes and chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 95, p.168–176, 2017
- ASIRI A. M.; BADAHDAH K. O. Synthesis of Some New Anils: Part 1. Reaction of 2-Hydroxy-benzaldehyde and 2-Hydroxynaphthaldehyde with 2-Aminopyridine and 2-Aminopyrazine. **Molecules**. v. 12, p.1796-1804, 2007
- BEYAZIT N.; ÇAKMAK Di.; DEMETGÜL C. Chromone-based Schiff base metal complexes as catalysts for catechol oxidation: Synthesis, kinetics and electrochemical studies. **Tetrahedron**, v. 73, p. 2774-2779, 2017
- CHEUNG K. C.; WONG W. L.; MA D. L.; LAI T. S.; WONG K. Y. Transition metal complexes as electrocatalysts—Development and applications in electro-oxidation reactions. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 251, p.2367–2385, 2007
- GEWIRTH A. A.; THORUM M. S. Electroreduction of Dioxygen for Fuel-Cell Applications: Materials and Challenges. **Inorganic Chemistry**, v. 49, No. 8, 2010
- HOSSEINI-YAZDI S. A.; SAMADZADEH-AGHDAM P.; MIRZAAHMADI A.; KHANDAR A. A.; MAHMOUDI G.; RUCK M.; DOERT T.; BALULA S. S.; SILVA L. C. Synthesis, crystal structures, spectroscopic and electrochemical studies on Cu(II) and Ni(II) complexes with compartmental nitrogen–oxygen mixed donor ligands. **Polyhedron**. v. 80, p.41–46, 2014
- KISHITA M.; NAKAHARA A. K. M. A note on the structure of three-coordinated copper(II) complexes. **Australian Journal of Chemistry**, v.17, p.810-813, 1964
- LIN, R.; QIAO, J.; ZHANG, H.; CAO, C.; FU, J.; MA J. Electrooxidation of Hydrogen on Ni-Organic Metal Complex Catalysts in Acidic Media for PEMFCs. **Journal of Nanomaterials**, v. 2011, 2011.
- MAYURI P; SARAVANAN N.; KUMAR A. S. A bioinspired copper 2,2-bipyridyl complex immobilized MWCNT modified electrode prepared by a new strategy for elegant electrocatalytic reduction and sensing of hydrogen peroxide. **Electrochimica Acta**, v. 240, p.522–533, 2017

NAKAMOTO, K., ***Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds***. Canada, 6 ed. John Wiley & Sons, Inc. 2009.

NWORIE, F.S.; NWABUE, F.I.; ELOM N.I.; ELUU, S.O. Schiff bases and schiff base metal complexes: from syntheses to applications. ***J. basic appl. Res*** 2(3): 295-305, 2016

OROJLOO M.; ZOLGHARNEIN P.; SOLIMANNEJAD M.; AMANI S. Synthesis and characterization of cobalt (II), nickel (II), copper (II) and zinc (II) complexes derived from two Schiff base ligands: Spectroscopic, thermal, magnetic moment, electrochemical and antimicrobial studies. ***Inorganica Chimica Acta***. v. 467, p.227–237, 2017

SANTOS, R. D. Síntese e caracterização compostos de coordenação para utilização em pilhas a combustível. Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.

SHAFATIAN B.; SOLEYMANPOUR A.; OSKOEI N. K.; NOTASH B.; REZVANI S. A. Synthesis, crystal structure, fluorescence and electrochemical studies of a new tridentate Schiff base ligand and its nickel(II) and palladium(II) complexes. ***Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy***. v. 128 p. 363–369, 2014

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER Francis X.; KIEMLE David J. ***Spectrometric identification of organic compounds***. Estados Unidos da América, 7ed, John Wiley & Sons, Inc. 2005

SOLOMONS, T. W. Graham; FRYHLE, Craig B. ***Química Orgânica***. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Rio de Janeiro, v. 2. 7 ed, 2002.

TAMAMI B.; GHASEMI S. Catalytic activity of Schiff-base transition metal complexes supported on crosslinked polyacrylamides for hydrogen peroxide decomposition. ***Journal of Organometallic Chemistry***, v. 794, p. 311-317, 2015

THORSETH, M. A.; TORNOW C. E.; TSE E. C. M.; GEWIRTH A.A. Cu complexes that catalyze the oxygen reduction reaction. ***Coordination Chemistry Reviews***. V. 257 p. 130–139, 2013.

VOET, Donald; VOET Judith G. ***Bioquímica***. Porto Alegre: Artmed, 4 ed. 2013.

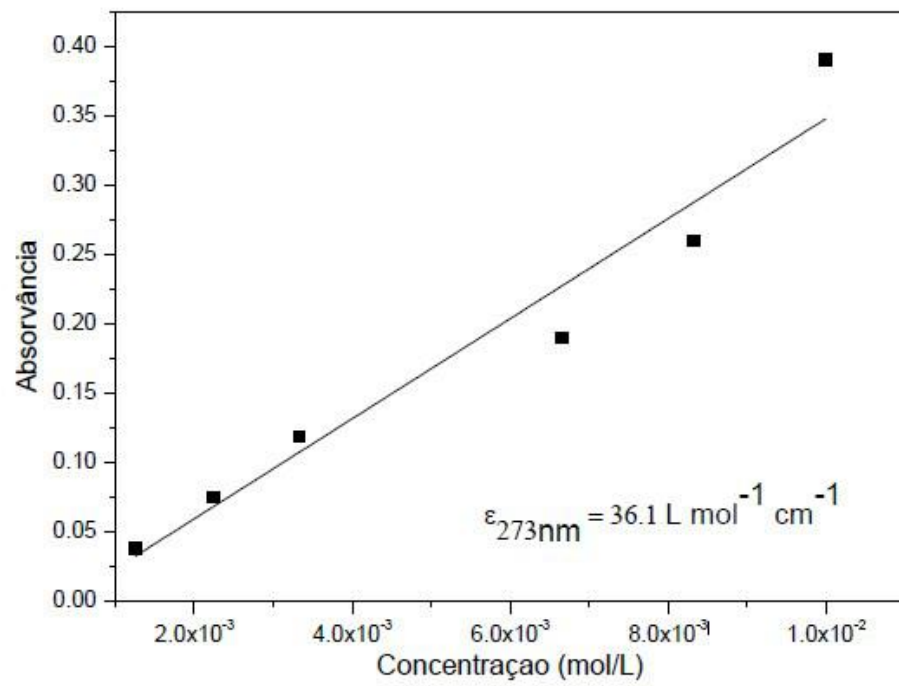
XU M.; LI C.; REN H.; DING L.; XU K.; GENG J. Carbon-supported Co-phthalocyanine modified with pyridine, 2-acid pyridine and 2-methyl pyridine as novel cathode catalysts for alkaline PEM fuel cells. ***Journal of Molecular Catalysis A: Chemical***. V.390, p.69–75. 2014

YE K.; ZHANG D.; ZHANG H.; CHENG K.; WANG G.; CAO D. Platinum-modified cobalt nanosheets supported on three-dimensional carbon sponge as a high-performance catalyst for hydrogen peroxide electroreduction. ***Electrochimica Acta***, v. 178, p.270–279, 2015

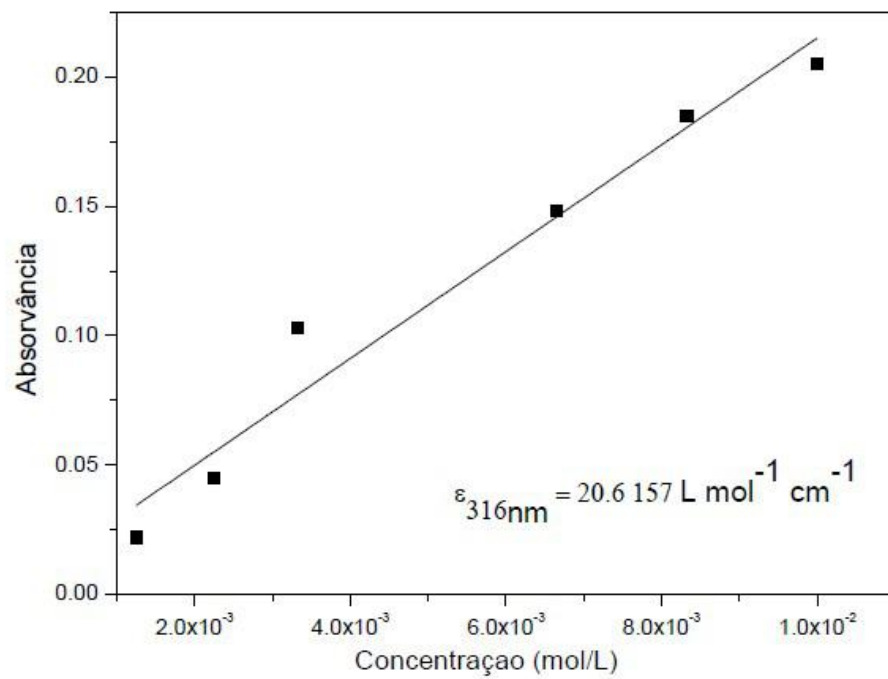
YU E. H.; CHENG S.; LOGAN B. E.; SCOTT K. Electrochemical reduction of oxygen with iron phthalocyanine in neutral media. ***J Appl Electrochem***, v.39, p.705–711, 2009

ZHAO H. Y.; XING Y. H.; CAO Y. Z.; LI Z. P.; WEI D. M.; ZENG X. Q.; GE M. F. Synthesis, structure and properties of three new oxidovanadium complexes containing a tridentate salicylaldehydeglycine. ***Journal of Molecular Structure***. v. 938, p. 54–64, 2009

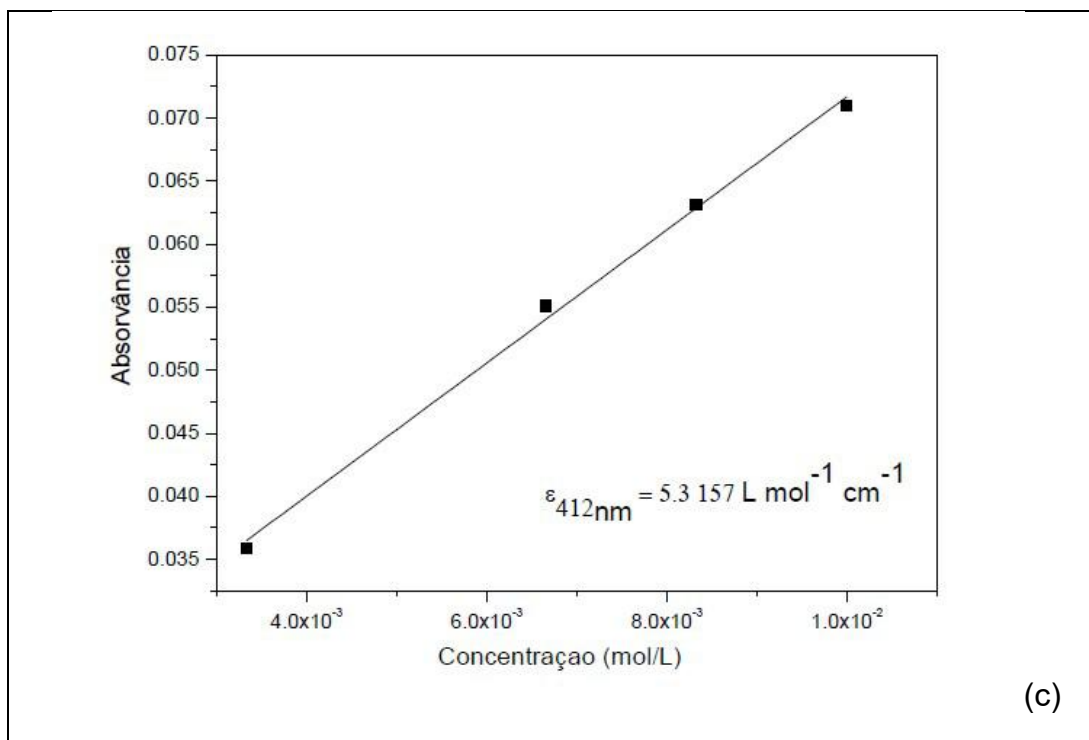
ANEXOS



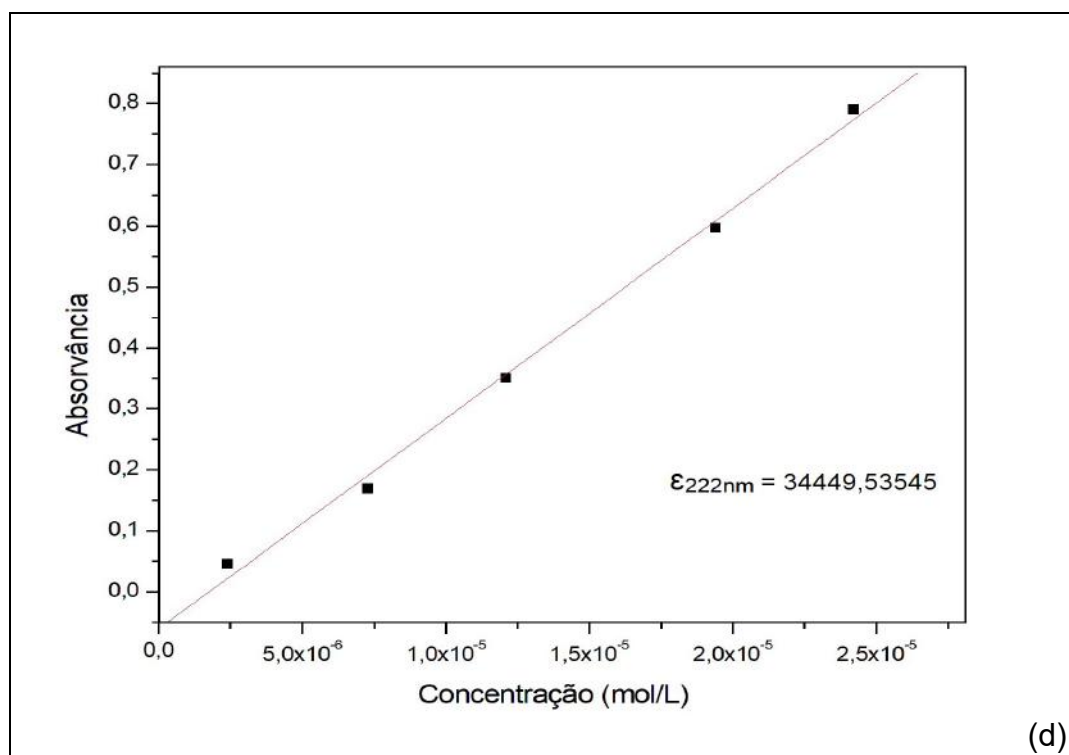
(a)

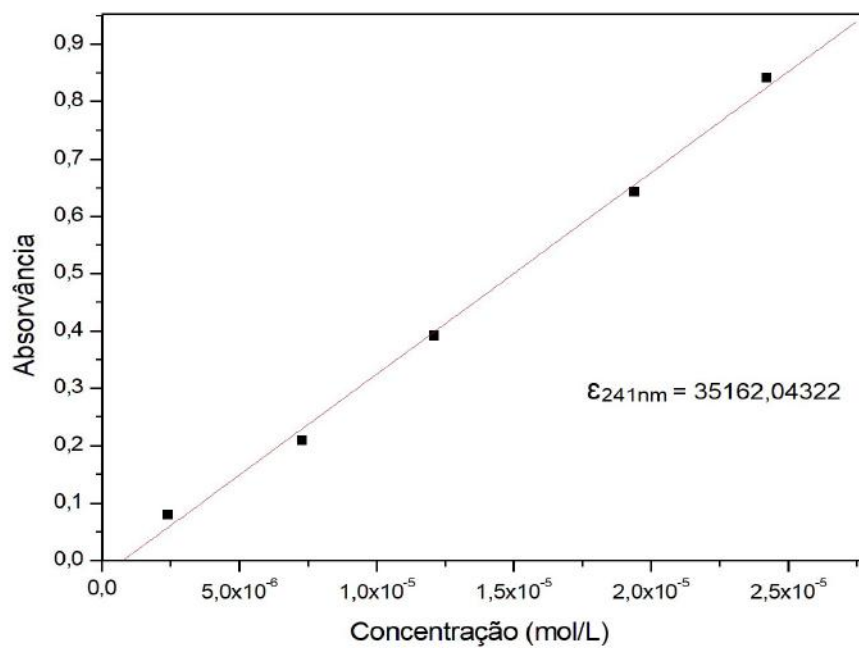


b)

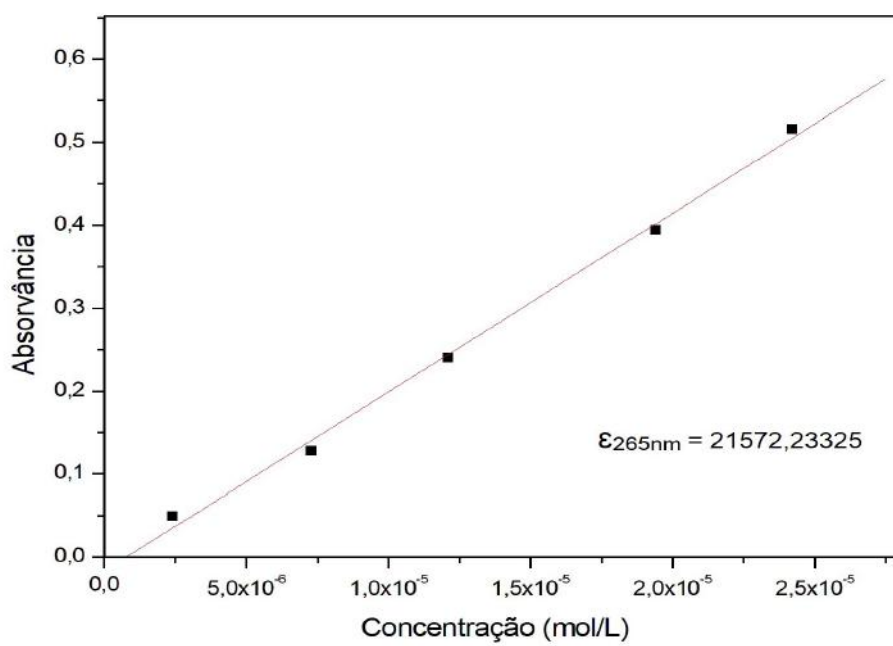


Figuras a, b e c: Gráfico Abs_{max} versus concentração na região do UV-Vis para o Ligante HBAi. (a) $\lambda = 273$ nm, (b) $\lambda = 316$ nm e (c) $\lambda = 412$ nm. (SANTOS, et al., 2017)

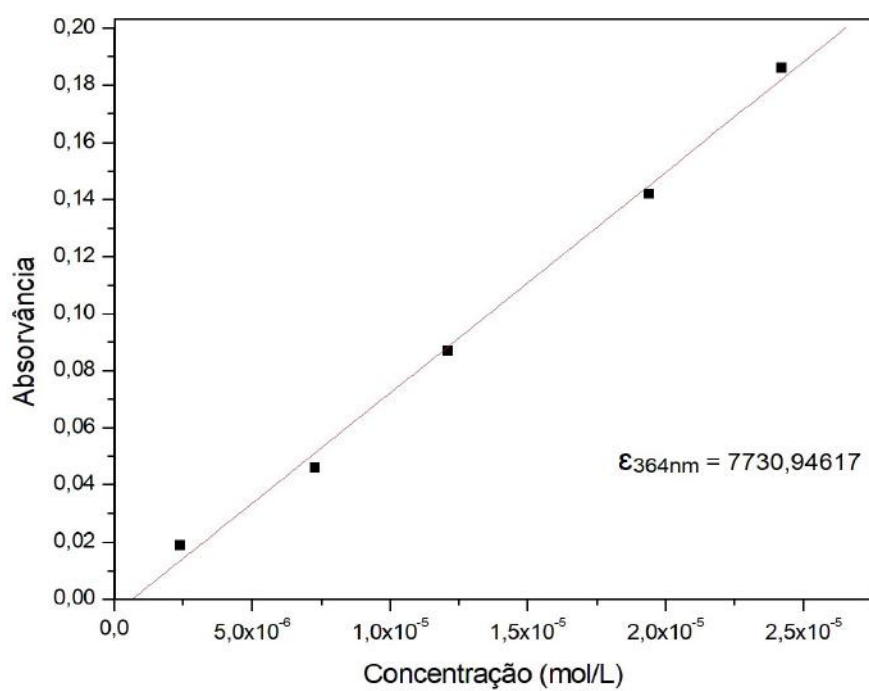




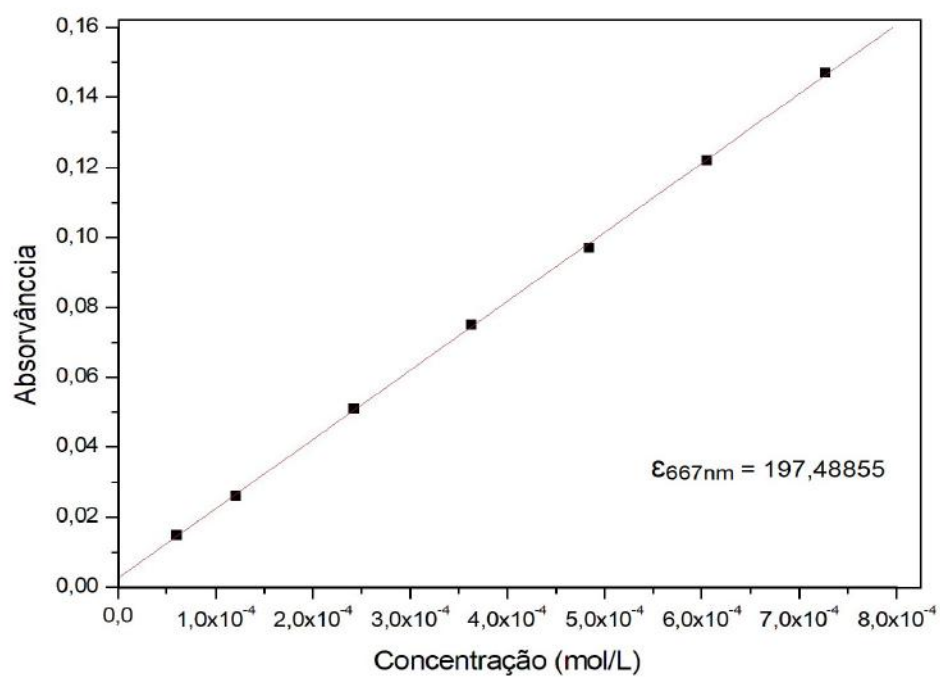
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura d, e e f: Gráfico Abs_{max} versus concentração na região do UV-Vis para o complexo CuHBAi. (d) $\lambda = 222$ nm, (e) $\lambda = 241$ nm, (f) $\lambda = 265$ nm, (g) $\lambda = 364$ nm e (h) $\lambda = 667$ nm.